

山形医学 2006 ; 24 (1) : 43-46

非結晶ダイヤモンド被覆加工の人工関節への臨床応用

川路博之

山形大学医学部整形外科科学講座運動機能再建回復学分野
(平成17年9月29日受理)

はじめに

私は現在フィンランド共和国クオピオ大学応用物理学教室のバイオマテリアル・テクノロジー・グループ (BioMaterial Technology Group: BMTG) で訪問研究員として研究しています。BMTG では Reijo Lappalainen 教授の指導のもと新生体材料と医療装置の開発および試験が主に行われています。中でも非結晶ダイヤモンド被覆加工 (amorphous diamond coating) による人工関節素材への臨床応用に関する研究はその中心です。本稿をお借りし非結晶ダイヤモンド被覆加工とその臨床応用への可能性に関して紹介したいと思います。

非結晶ダイヤモンド被覆加工は Aisenberg と Chabot により1971年に初めて発表されました¹⁾。しかし、しばらくはその利用価値は認識されず、1980年代に注目され始め、1990年代に入り様々な重要な研究分野で脚光を浴びるようになりました。

非結晶ダイヤモンドは炭素の同素体の一つでダイヤモンド構造 (SP³ 結合) とグラファイト構造 (SP² 結合) から構成されています。高硬度、絶縁性、化学的安定性というダイヤモンドに類似した特性を持つためダイヤモンド・ライク・カーボン (diamond like carbon: DLC) とも呼ばれています。また、SP³ 結合と SP² 結合の比率、水素含有率により性質が異なり、SP³

結合の割合が高いほど、そして水素含有率 (0 - 80 %) が少ないほど高品質です。臨床応用を検討されている水素を含まない高品質の非結晶ダイヤモンドはテトラヘドラル・アモルファス・カーボン (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) とも呼ばれています。

非結晶ダイヤモンド被膜は前述のダイヤモンドに近い性質を持ちながら、ダイヤモンド被膜の粗い微晶構造とは異なり表面が極めて平滑で低い摩擦係数を有しており、多彩な分野で摺動膜や保護膜として実用化されており、近年、その応用範囲が更に従来の鉄鋼産業から生体材料、電気・磁気産業、航空宇宙関連事業などにまで拡大しています。

非結晶ダイヤモンド被膜加工法としては、様々な手法が報告されています。一般的には化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) と物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD) に大別されます。CVD は、原料物質を化学反応させて基材上に吸着堆積させる方法です。被膜の密着性が良好で、また、複雑な形状の基材にも使用可能である反面、1000 前後の高温で炭化水素を分解、反応させ、基材上に成膜するため、変形・変寸が発生する可能性があり、その適応は耐熱性基材に限られています。ほかに処理温度の低いプラズマ CVD やレーザー CVD もあります。PVD は物理的な衝突により発生したエネルギーで表面に吸着堆積させる方法です。CVD と比較して密着性は劣

別刷請求先：川路博之 (山形大学医学部整形外科科学講座運動機能再建回復学分野) 〒990-9585 山形市飯田西 2 - 2 - 2

りますが、処理温度が低いため基材への影響が少ない利点があります。PVD には真空蒸着法、スパッタリング法そしてイオンプレーティング法（アークプラズマ法、ホロカソード法）があります。BMTG ではアークプラズマ法を改良したフィルターパルスプラズマアーク放電（Filtered Pulsed Plasma Arc Discharge）法²⁾を使用しています。この方法は、真空槽内でグラフィットを材料とする電極間でアーク放電によって炭素プラズマパルスを発生させ、それを電磁氣的空間フィルターによりイオン化した炭素のみを抽出します。さらにそれらを電気コイルにより誘導させ基材に堆積させます。この方法で成膜した非結晶ダイヤモンド被膜は水素を含まず、また表面が非常に平滑で極めて高品質な被膜です。

非結晶ダイヤモンド被覆加工は優れた耐摩耗性、耐食性、生体不活性や骨誘導性³⁾⁴⁾を含む生体適合性、耐久性が実験的に証明されており⁵⁾⁶⁾、人工関節に関して有望な生体材料となり得ます。耐摩耗性に関する基礎実験では、人工股関節における金属対金属の骨頭・臼蓋摺動部に厚さ10 μm の非結晶ダイヤモンド被覆加工をした場合、摩耗粉は通常の金属対金属と比較し $1/10^6$ に減少しました²⁾⁷⁾。また、高品質の非結晶ダイヤモンド被覆加工により周囲組織への骨セメント摩耗粉は極めて少なくなります⁶⁾。耐食性に関して、塩酸および硫酸を用いた腐食試験において、非結晶ダイヤモンド被覆は化学的に不活性でした⁸⁾。また、非結晶ダイヤモンド被覆加工コバルトクロム合金を用いた腐食試験では、37℃、生理食塩水下で、2年間での腐食率は $1/10^5$ に減少しました²⁾。生体不活性に関して、ダイヤモンド粉は生体反応の原因になりません⁹⁾¹⁰⁾。予備的動物実験では、生体適合性と固定性が良好であり、優れた骨誘導性も証明されました¹¹⁾。また、非結晶ダイヤモンド被覆加工した摺動部と実際の股関節の摩擦係数は近似しているので、インプラント全体に加わる応力は最小となります²⁾⁸⁾。さらに、大

腿骨セメントステム模擬金属ピンを用いたモデルシステムによる希釈牛血清下での繰返し疲労試験では、非結晶ダイヤモンド被覆加工によりピンの沈下を抑制し、かつ金属・セメント境界面での安定性の向上が確認されました¹²⁾。以上から、関節摺動面のみならず、セメントおよび非セメント固定の金属ステム表面、ネックと骨頭の鉗合部、臼蓋金属シェルへの応用も検討されています。

非結晶ダイヤモンドは整形外科領域では片側人工関節¹³⁾、軟骨欠損部の補填材料¹⁴⁾、骨固定用金属スクリュー¹⁵⁾への被覆加工、また単体として人工中手指節関節¹⁶⁾への臨床応用や研究もされています。また、血液適合性、耐久性を活かし人工心臓弁に既に臨床応用されており¹⁷⁾、人工血管やステント¹⁸⁾¹⁹⁾への応用も研究されています。さらに眼科領域の人工材料²⁰⁾や歯科領域の義歯や人工歯根²¹⁾への応用も研究されています。

今後、非結晶ダイヤモンド被覆加工は様々な医療分野で応用される可能性があり、将来有望な生体材料素材のひとつです。

最後にこの場をお借りして、留学をご配慮して下さいました山形大学医学部整形外科学講座荻野利彦教授、ヘルシンキ大学中央病院整形災害学教室故 Seppo Santavirta 教授、ご助言を頂きました山形大学医学部附属病院リハビリテーション部高木理彰助教授そしてご指導頂いているクオピオ大学応用物理学教室 Reijo Lappalainen 教授に深く感謝いたします。

文 献

1. Aisenberg S, Chabot R: Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. J Appl Phys 1971; 42: 2953-2958
2. Anttila A, Lappalainen R, Heinonen H, Santavirta S, Konttinen YT: Superiority of diamondlike carbon coating on articulating surface of artificial hip joint. New Diamond

- Front Carbon Technol 1999; 9: 283-288
3. Luedemann RE, Cook SD: Radiographic and histologic evaluation of intramedullary implants intended for biological fixation. *Biomater Med Devices Artif Organs* 1983; 11: 197-210
4. Anderson RC, Cook SD, Weinstein AM, Haddad RJ Jr: An evaluation of skeletal attachment to LTI pyrolytic carbon, porous titanium, and carbon-coated porous titanium implants. *Clin Orthop* 1984; 182: 242-257
5. Lappalainen R, Anttila A, Heinonen H: Diamond coated total hip replacements. *Clin Orthop* 1998; 352: 118-127
6. Santavirta S, Lappalainen R, Pekko P, Anttila A, Konttinen YT: The counterface, surface smoothness, tolerances, and coating in total joint prostheses. *Clin Orthop* 1999; 369: 92-102
7. Lappalainen R, Selenius M, Anttila A, Konttinen YT, Santavirta SS: Reduction of wear in total hip replacement prostheses by amorphous diamond coatings. *J Biomed Mater Res* 2003; 66B: 410-413
8. Lappalainen R, Heinonen H, Anttila A, Santavirta S: Some relevant issues related to the use of amorphous diamond coating for medical application. *Diamond Relat Mater* 1998; 7: 482-485
9. Aspenberg P, Anttila A, Konttinen YT, Lappalainen R, Goodman SB, Nordsletten L, Santavirta S: Benign response to particles of diamond and SiC: bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits. *Biomaterials* 1996; 17: 807-812
10. Nordsletten L, H gäsen AK, Konttinen YT, Santavirta S, Aspenberg P, Aasen AO: Human monocytes stimulation by particles of hydroxyapatite, silicon carbide and diamond: in vitro studies of new prosthesis coatings. *Biomaterials* 1996; 17: 1521-1527
11. Santavirta S, Anttila A, Aspenberg P, Barrena EG, Goodman SB, Hukkanen M et al.: Tekonivelen biokompatibilitettitutkimus. *Finn J Orthop Traumatol* 1995; 5: 356
12. Kawaji H, Koistinen A, Takagi M, Lappalainen R, Santavirta S: Effect of surface condition of metallic pins simulating cemented femoral stem on subsidence in cyclic fatigue testing. *Finn J Orthop Traumatol* 2005; 28: 161-166
13. Kawalec JS, Hetherington VJ, Melillo TC, Corbin N: Evaluation of fibrocartilage regeneration and bone response at full-thickness cartilage defects in articulation with pyrolytic carbon or cobalt-chromium alloy hemiarthroplasties. *J Biomed Mater Res* 1998; 41: 534-540
14. Cook SD, Thomas KA, Kester MA: Wear characteristics of the canine acetabulum against different femoral prostheses. *J Bone Joint Surg* 1989; 71B: 189-197
15. Koistinen A, Santavirta S, Lappalainen R: Apparatus to test insertion and removal torque of bone screws. *Proc Inst Mech Eng [H]* 2003; 217: 503-508
16. Cook SD, Beckenbaugh RD, Redondo J, Popich LS, Klawitter JJ, Linscheid RL: Long-term follow-up of pyrolytic carbon metacarpophalangeal implants. *J Bone Joint Surg* 1999; 81A: 635-648
17. Gott VL, Alejo DE, Cameron DE: Mechanical heart valves: 50 years of evolution. *Ann Thorac Surg* 2003; 76: S2230-S2239
18. Gutensohn K, Beythien C, Bau J, Fenner T, Grewe P, Koester R et al.: In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity. *Thromb Res* 2000; 99: 577-585
19. Schaefer O, Lohrmann C, Winterer J, Kotter E, Langer M: Endovascular treatment of superficial femoral artery occlusive disease with stents coated with diamond-like carbon. *Clin Radiol* 2004; 59: 1128-1131
20. Okpalugo TI, McKenna E, Magee AC, McLaughlin J, Brown NM: The MTT assays of bovine retinal pericytes and human microvascular endothelial cells on DLC and Si-DLC-coated

- TCPS. J Biomed Mater Res A 2004; 71: 201-208
21. Kim SK, Lee JB, Koak JY, Heo SJ, Lee KR, study of a diamond like carbon-coated CP
titanium implant. J Oral Rehabil 2005; 32: 346-
Cho LR, Lee SS: An abutment screw loosening 350